

мікротвердість становила  $17 \div 17,3$  ГПа (2) і  $12 \div 13$  (3) ГПа відповідно. Покриття в оплавлених ділянках відшаровується від твердого сплаву і сколюється.

Отже, твердість покриттів з нітридов і карбідів Ti вища, ніж у покриттів, що складаються з карбідів і нітридів Ti, Zr, Hf, проте останні мають вищу зносостійкість; покриття TiC – TiN витримує короточасну дію 10 %-го розчину  $H_2SO_4$ ; після короточасної плазмової дії покриття з карбідами і нітридами Ti (1) значно втрачає твердість, тоді як у покриттів з карбідами і нітридами Ti, Zr і Hf твердість залишається на тому самому рівні; всі покриття в оплавлених ділянках мають схильність до відшаровування.

1. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 368 с. 2. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. – 192 с. 3. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1973. – 398 с. 4. Алімов В.І., Кривов В.М. Вплив розряду дуги на структуру і властивості твердих сплавів // МОМ. – 2005. – №1. – С.55–57. 5. Алімов В.І., Кривов В.М., Штихно А.П. Підвищення властивостей швидкорізальних сталей шляхом поверхневої обробки // Фізика і техніка високих давлень. – 2003. – Т.13. – №1. – С.139–144.

УДК 669.14.018.25

З.А Дурягіна

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики

## ЗАКОНОМІРНОСТІ СТВОРЕННЯ БАР’ЄРНИХ ШАРІВ З РЕГУЛЬОВАНИМ СТРУКТУРНО-ФАЗОВИМ СТАНОМ

© Дурягіна З.А., 2006

**Розроблено науково-технологічні принципи керованого захисту поверхні корозійнотривких сталей і ванадієвих сплавів від деградації структури і властивостей у розплавах Pb та  $Li_{17}Pb_{83}$  формуванням бар’єрних шарів – покриттів методами інженерії поверхні. Встановлено кореляцію між структурою розплавів Pb і  $Li_{17}Pb_{83}$ , коефіцієнтами їхнього поверхневого натягу, факторами структурної когерентності та інтенсивністю деструктивних процесів на межі розділу системи “сталь–розплав”.**

**New approaches to protection of stainless steels and vanadium alloys against degradation in the melts of Pb,  $Li_{17}Pb_{83}$  have been proposed. These methods are based on scientific and technological principles of the checked variation of the surface structural-phase composition and are accompanied by the barrier effect. A correlation between the structure of Pb and  $Li_{17}Pb_{83}$  melts, their surface tension coefficients, structural coherence factors and destructive processes intensity at the interface” steel-melt” has been established.**

**Вступ.** Конструкційні матеріали енергетичного обладнання (корозійнотривкі сталі аустенітного, ферито-мартенситного класів і маловивчені ванадієві сплави) працюють за підвищених температур в агресивних середовищах (водні розчини солей, перегріта пара, розплави легкоплавких металів Pb, Li, Bi, їх евтектики). Це викликає деградацію структури і властивостей поверхні. Тому актуально не тільки раціонально підібрати матеріал для конкретних умов експлуатації, а й запропонувати науково обгрунтовану систему захисту його поверхні. Останні десятиліття ознаменовані розробкою аналогічних підходів для формування методами інженерії поверхні, зокрема лазерними технологіями, поверхневих шарів з підвищеними корозійно-механічними властивостями.

З огляду на це, для формування на матеріалах енергетичного обладнання таких захисних бар’єрних шарів запропоновано використовувати сучасні сертифіковані методи інженерії поверхні – лазерне або плазмове оплавлення поверхні, лазерне легування поверхні порівняно із нанесенням

термодифузійних покриттів через транспортний розплав  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ . Відмінність одержаних результатів від відомих раніше полягає у тому, що бар'єрний ефект поверхні, з одного боку, уповільнює селективне розчинення легуючих елементів (Ni, Cr, Fe, Ti) із сталі у розплави Pb і  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ ; а з іншого – зменшує інтенсивність проникнення шкідливих домішок (N, O, H) із розплавів до поверхні сталі, оскільки вони перманентно беруть участь у реакційній дифузії. У шарах з такою попередньо створеною структурою активізуються дифузійні процеси, розміри структурних угруповань зменшуються, високолегований твердий розчин гомогенізується і армується дисперсними виділеннями вторинних фаз. Треба зазначити, що досі відсутня загальна теорія, яка б пояснювала суть описаних поверхневих явищ. Дослідження й узагальнення у цій галузі дають підставу вважати, що явища поверхневої сегрегації і реакційної дифузії можна скеровувати у потрібне русло, активізуючи цим самозахист поверхні. Для створення гнучкої системи регулювання структурно-фазового стану поверхні необхідно поглибити відомі теоретичні уявлення та підтвердити їх експериментально.

На основі моніторингу та системного аналізу кореляційних залежностей між структурно-геометричними параметрами поверхні конструкційних матеріалів та їхніми функціональними властивостями можна розробити узагальнювальні методологічні принципи комп'ютерного моделювання оптимального структурно-фазового стану поверхні. Це дає змогу алгоритмізувати експериментально визначені властивості поверхні і здійснити моделювання та прогнозування зміни їхніх часових залежностей.

**Мета роботи.** Мета роботи полягає у системному регулюванні структурно-фазового стану захисних бар'єрних шарів, створених на корозійнотривких сталях ферито-мартенситного, аустенітного класів та ванадієвих сплавах системи V–Cr–Ti методами інженерії поверхні для оптимізації їхніх функціональних властивостей. Для цього необхідно: розробити науково-технологічні принципи цілеспрямованої зміни структурно-фазового стану поверхні досліджуваних матеріалів з урахуванням кінетики і механізму їхньої взаємодії з розплавами Pb,  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  за температур 350...800 °С; підібрати оптимальні режими обраних методів інженерії поверхні (імпульсного лазерного і плазмового оброблення, лазерного легування) для керованого створення захисних бар'єрних шарів; вивчити кінетику та особливості механізму формування бар'єрних шарів (покриттів), їхні властивості та встановити оптимальний структурно-фазовий стан і характерні морфологічні ознаки тонкої будови, що забезпечуватимуть бар'єрний ефект поверхні та максимальну корозійно-механічну тривкість у розплавах Pb та  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ ; встановити кореляцію між структурою розплавів Pb і  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ , коефіцієнтами їхнього поверхневого натягу і факторами структурної когерентності на міжфазній границі системи “сталь – розплав”.

**Основні методи дослідження.** Дослідження проводили на корозійнотривких сталях різних структурних класів марок 20X13, ЭП450, 12X18Н10Т, 07X13АГ20, 04X16Н11М3Т та ванадієвих сплавах системи V – Cr – Ti.

Механізм і кінетику взаємодії цих матеріалів з розплавами Pb і евтектики  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  в ізотермічних умовах без концентраційного, з концентраційним і термічним перенесенням маси вивчали ампульним методом за температур 350...800 °С з витримками тривалістю 300...10000 годин. Структуротворення і кінетичні параметри формування дифузійних зон у системах “сталь – кандидатний елемент покриття (Cr, Nb, V, Mo)” вивчали на зразках, виготовлених дифузійним зварюванням у вакуумі ( $1.33 \cdot 10^{-3}$  Па) при 1200 °С з подальшим відпалом в атмосфері аргону за температур 850 °С і 950 °С протягом 10...50 годин [1].

Поверхні досліджуваних матеріалів модифікували у режимі оплавлення на установці “Квант-15”, плазмотроні НО-01 типу електромагнітної ударної труби азотною і водневою плазмою, установці ЛГН-702 “Кардамон”. Металографічні дослідження проводили на оптичних мікроскопах МІМ-8, “Neophot-2”, растровому мікроскопі фірми “Joel” JSM-35С із спектрометричною приставкою. Рентгенівський фазовий аналіз і дифрактометричні дослідження здійснювали на установках ДРОН-3, ДРОН-5М (пакети програмного забезпечення DHN-PDS, CDS), а мікрорентгеноспектральний аналіз – на установці “Camebax”. Сертифіковані структурно-геометричні параметри мікротопографії поверхні визначали на комп'ютеризованому стереометричному профілометрі фірми “Rank Taylor Hobson” зі скануючою голівкою Taliscan [2, 3]. Фізико-математичними

методами описували феноменологічні моделі стану поверхні, а коректність проведеного моделювання було підтверджено експериментально під час визначення структурних факторів розплавів Pb і  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  дифрактометричними методами.

**Результати досліджень та їхнє обговорення.** Результати досліджень показали, що взаємодія корозійнотривких сталей з розплавами на основі свинцю проявляється зміною структурно-фазового стану, властивостей поверхні конструкційних матеріалів і контактуючих з ними розплавів, а механізм і кінетика цього явища визначаються температурою, тривалістю ізотермічної витримки і структурним станом поверхні сталі і розплаву відповідно.

Механізм взаємодії у системі “сталь – розплав” схематично можна подати так (рис. 1), де:  $J_{\text{Cr}}$ ,  $J_{\text{Fe}}$  – потоки розчинення легуючих елементів сталі (Cr і Fe) у розплаві свинцю;  $J'_{\text{Cr}}$ ,  $J'_{\text{Fe}}$  – поповнювальні потоки цих елементів з об'єму сталі до її поверхні. За температур 350...600 °С розривлення поверхні на глибину  $a_p$  відбувається за рахунок селективного розчинення компонентів сталі (Cr, Fe) у розплав і некомпенсованості поповнювальних потоків у твердій фазі (рис. 1 а, b). При цьому у приповерхневих шарах, відповідно до ефекту Френкеля, можна очікувати утворення нерівноважної концентрації вакансій. А до границі розділу твердої і рідкої фаз сегрегують легуючі та домішкові елементи сталі залежно від їхньої спорідненості і термодинамічних характеристик. Підвищення температури до 700 °С інтенсифікує дифузійні потоки, а на поверхні замість розривленої зони відбувається локалізація корозійних процесів з ознаками міжкристалічної корозії (рис. 1 с, d). Це пояснюється прискоренням дифузії у твердій фазі, що підтримує баланс концентрації легуючих елементів між  $\text{Fe}_\alpha$  – твердим розчином і карбідною фазою.

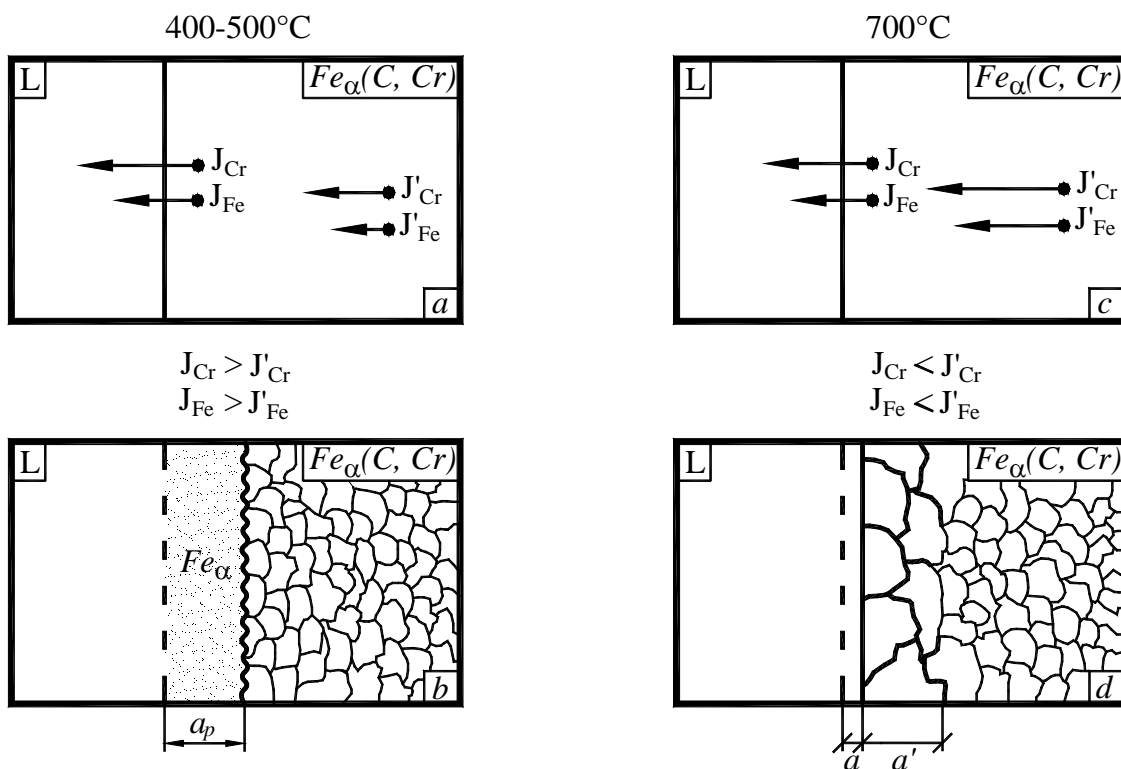


Рис. 1. Схема механізму взаємодії у системі “сталь – розплав” залежно від температури ізотермічної витримки: а, b – з утворенням зони розривлення на поверхні сталі; с, d – з ознаками МКК

Узагальнення за результатами проведених досліджень дали змогу сформулювати науково-технологічні принципи цілеспрямованої зміни структурно-фазового стану поверхні корозійнотривких сталей і V-сплавів на межі розподілу системи “сталь–розплав”, які полягають у такому:

а) встановити псевдорівновагу на міжфазній границі з урахуванням напряму і кінетики її руху для концентраційного, без концентраційного і для термічного перенесення маси;

б) керувати через міжфазну границю системи “сталь – розплав” зустрічні потоки сегрегованих до поверхні сталі елементів (Ti, Cr) і транспортованих у зону реакційної дифузії елементів (V, Mo, Nb, Cr, Zr, Si, B, N) через розплав:

- для ферито-мартенситних сталей у режимі додатнього ізотермічного перенесення маси з константою швидкості росту захисних дифузійних шарів  $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ ;
- для аустенітних сталей у режимі від'ємного масоперенесення з константою швидкості руху границі ушкодженого шару  $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$ ;

с) використовуючи методи інженерії поверхні, модифікувати поверхню сталі наперед встановленими елементами (Nb, Zr, Si, B, N), які братимуть участь у процесах реакційної дифузії з утворенням фаз, стійких до дії розплавів Pb та  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ .

На цих принципах ґрунтується встановлення оптимальних режимів обраних методів інженерії поверхні для формування на конструкційних матеріалах захисних бар'єрних шарів (покриттів) керованого структурно-фазового складу.

Результати досліджень засвідчують, що одним із шляхів цілеспрямованого формування структури поверхні з рідиннометалевого стану є використання лазерного чи плазмового її оплавлення. За умов одержання у поверхневих шарах субмікроструктури з малим розміром блоків мозаїки, підвищеною густиною дислокацій, високолегованим і гомогенізованим твердим розчином, вони виконуватимуть роль своєрідних бар'єрних шарів. Встановлено оптимальні режими формування таких шарів на корозійнотривких сталях різних структурних класів. Для ферито-мартенситних сталей – це густина потужності лазерного випромінювання  $1,8 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ , тривалість імпульса 4,5 мс, діаметр плями 1,5 мм з коефіцієнтом їхнього перекриття 0,5 [4].

Показано, що оброблення досліджуваних матеріалів високотемпературною імпульсною плазмою полягає у модифікуванні поверхні атомами робочого газу. Збільшуючи густина потужності випромінювання від 50 до 150 Дж/см<sup>2</sup>, вдається відповідно збільшити глибину модифікованого шару від 10 до 30...40 мкм. При цьому на поверхні ферито-мартенситних сталей утворюється дрібнокристалічна структура з різною схильністю до травлення. Найбільше зацікавлення викликає тонкий (3...5 мкм) зовнішній шар, у якому під час травлення зерно не виявляється. За допомогою рентгеноструктурного і електронномікроскопічного аналізу встановлено його "коміркову" будову з розміром комірок 0,1...1 мкм. Мікротвердість цих шарів у 1,5...3 рази вища від мікротвердості необробленого матеріалу. Обробленням сталей аустенітного класу водневою плазмою формують шар завтовшки 20...40 мкм, тоді як азотна плазма утворює шари завтовшки 30...55 мкм із збереженням дрібнокристалічної структури з розмірами комірок 0,2...0,3 мкм і кутом їхньої розорієнтації у межах 1–5°. Подрібнення коміркової будови під час оброблення азотною плазмою пояснюється частковим розчиненням атомів азоту у кристалічній ґратці аустеніту й утворенням дрібнодисперсних нітридних фаз [5].

Поверхневі шари, одержані на корозійнотривких сталях внаслідок плазмового оброблення, стабільні у розплаві  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  при 350 °С упродовж 10000 годин. За температури 500 °С на базах 5000 годин у хромонікелевих сталях аустенітного класу спостерігається сегрегація титану до поверхні з подальшим утворенням нітридних фаз, ідентифікованих локальним мікрорентгеноспектральним аналізом. Збільшення тривалості ізотермічної витримки до 10000 годин викликає ознаки пітингової і виразкової корозії, тоді як структура сталей аустенітного класу, легованих марганцем, за аналогічних умов випробувань залишається стабільною. Це підтверджує результати розподілу мікротвердості за глибиною оплавленого шару як для корозійнотривких сталей, так і ванадієвих сплавів системи V–Cr–Ti). Оскільки у цих сплавах ми також виявили поверхневу сегрегацію титану, то немає сумніву, що у приповерхневих шарах утворюються нітриди або інтерметаліди титану та ванадію. Про це свідчить істотне підвищення мікротвердості поверхні ванадієвих сплавів та профілі розподілу в ній легуючих елементів [6].

У приповерхневих шарах досліджуваних сталей після легування цирконієм, ніобієм, кремнієм і бором можливе утворення твердих розчинів на основі заліза і різноманітних вторинних фаз (карбідів, боридів, нітридів, карбонітридів, силіцидів, інтерметалідів). Лазерне легування поверхні корозійнотривких сталей ніобієм і цирконієм істотно підвищує ресурс їхньої працездатності у розплаві  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  в інтервалі температур 300...500 °С. Більша стабільність структури і властивостей поверхні притаманна сталям аустенітного класу після лазерного легування ніобієм. Це пояснюється утворенням однорідного, високолегованого твердого розчину, армованого дисперсними включеннями інтерметалідів ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) і карбідів. Після лазерного легування кремнієм і бором на поверхні сталей утворюються рівномірні за товщиною (220...350 мкм), практично бездефектні

дифузійні шари. Випробуванням сталей 12X17 і 07X13АГ20 у евтектичному розплаві при 350 і 400 °С до 10000 годин не виявлено ознак корозійних ушкоджень і розшарувань поверхні.

Цільове формування структури поверхневих шарів стає більш адекватним під час оцінювання теплофізичних властивостей дифузійної рідиннометалевої ванни, що утворюється у результаті лазерного оплавлення поверхні. Так, великі швидкості нагрівання гальмують дисипативні процеси у твердому агрегатному стані. Відтак, пружна енергія, акумульована на дефектах структури, вивільнюється тільки після плавлення, одночасно з руйнуваннями зв'язків дальнього порядку, а завдяки високій концентрації конвективних мікропотоків будова розплаву стає однорідною. Це викликає подрібнення атомних угруповань (кластерів) розплаву, які, за сучасними уявленнями, виконують роль потенційних центрів зародків під час кристалізації. Через дефіцит розплаву в оплавленій зоні (враховуючи специфіку ближнього впорядкування), кластери не встигають розростися. А переохолодження розплаву підтримується як дилатаційними явищами, так і в результаті переваги ентропії кристалізації щодо ентропії плавлення системи [7].

Показано, що незалежно від структурного класу сталей на поверхні формуються ділянки з дисперсними дендритними кристалітами, у міжосних просторах яких рівномірно розподілені дисперсні виділення вторинних фаз. Колонії дендритів не мають чіткої орієнтації у напрямку відведення тепла і істотно різняться між собою за здатністю до травлення (рис. 2). З наведених фотографій видно, що оптимальна структура модифікованого шару має складатись із дрібних дендритних колоній, що плавно переходять у зернисті продукти розпаду і є висококонцентрованим твердим розчином, армованим дисперсними включеннями вторинних фаз. Саме такі шари виконують роль бар'єру, що перешкоджає передчасному розчиненню легуючих елементів із сталі у розплаві на основі Рb. Одночасно ці розплави виконують роль активного середовища, з якого (або через яке) надходять необхідні для перманентної підтримки реакційної дифузії у приповерхневих шарах елементи [8].

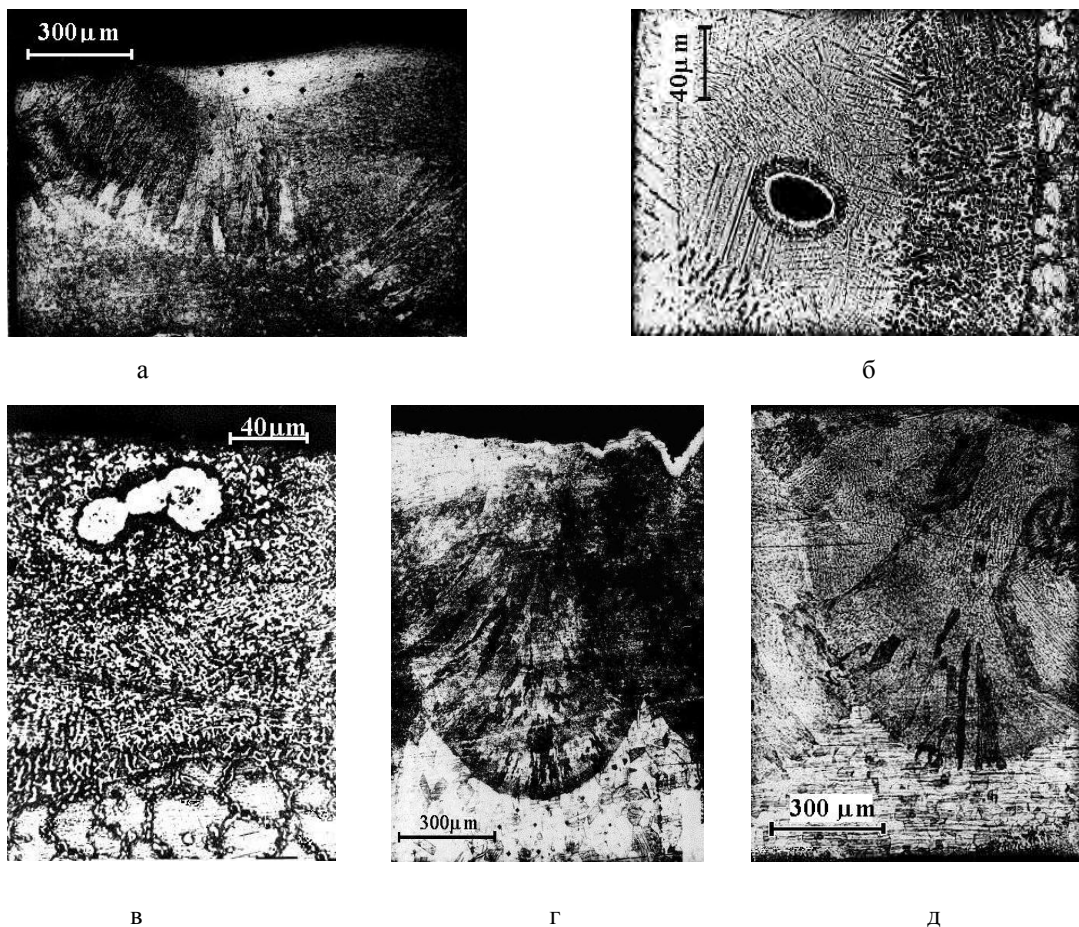


Рис. 2. Мікроструктура лазернолегованої поверхні корозійнотривких сталей після ізотермічної витримки у розплаві  $Li_{17}Pb_{83}$  при 500 °С, 10000 годин: а) 12X18H10T+Zr; б, в) ЭП 450+(Si+В); г) 04X16H11M3T+Nb; д) 07X13АГ20+Zr

Експериментально підтверджено попередній термодинамічний прогноз імовірності утворення вторинних фаз та встановлено такі оптимальні комбінації у системах “сталь – елемент, модифікований у поверхню лазерним легуванням”: сталь 12X18H10T + Zr; сталь ЭП450 + (Si + В); сталь 04X16H11M3T + Nb; сталь 07X13AG20 + Zr. Створені у таких комбінаціях поверхневі шари характеризуються максимальною корозійно-механічною тривкістю у розплавах на основі свинцю при температурах 350 °С і 500 °С на базах витримки до 10000 годин.

Оскільки коефіцієнт поверхневого натягу розплаву залежить від його структури, що визначається структурним фактором, то в результаті проникнення розчинених із сталі елементів у розплав змінюватиметься структурний фактор розплаву і коефіцієнт його поверхневого натягу. Аналогічні зміни спостерігаються і тоді, коли атоми елементів розплаву дифундують у поверхневі шари сталі, змінюючи при цьому і концентрацію розплаву, і його будову. Після проведених розрахунків фізико-математичними методами моделювання встановлено, що за переміщеннями екстремумів неперервної функції структурного фактора розплавів Pb та  $Li_{17}Pb_{83}$  відповідно можна прогнозувати зміну коефіцієнтів їхнього поверхневого натягу, а, відтак, і змочуваність сталі цими розплавами. Це, своєю чергою, визначатиме інтенсивність та характер взаємодії на границі розділу системи “сталь – розплав Pb або  $Li_{17}Pb_{83}$ ”, залежно від чого можна адекватно вибрати оптимальну систему захисту поверхні конструкційних матеріалів від деградації структури та функціональних властивостей.

### Висновки

1. Розроблені принципи цілеспрямованого формування структурно-фазового стану поверхні корозійнотривких сталей скеруванням через границю розділу системи “сталь – розплав” потоків сегрегованих до поверхні сталі елементів (Ti, Cr) і елементів (V, Mo, Nb, Cr, Zr, Si, B, N), транспортваних у зону реакційної дифузії або через розплав  $Li_{17}Pb_{83}$ , або модифікованих у поверхню, попередньо оплавлену висококонцентрованими потоками енергії.

2. Встановлено оптимальні режими обраних методів інженерії поверхні (лазерне, плазмове оброблення) для створення на корозійнотривких сталях та сплавах системи V–Cr–Ti бар’єрних шарів, що уповільнюють деградацію їхньої структури і властивостей у розплавах Pb і  $Li_{17}Pb_{83}$ .

3. Розвинуто уявлення відносно ролі структуроутворення із рідиннометалевого стану на рівень функціональних властивостей поверхні, зокрема, встановлено морфологічні ознаки будови захисних бар’єрних шарів - покриттів з оптимальною корозійно-механічною тривкістю у розплавах Pb і  $Li_{17}Pb_{83}$ , бар’єрний ефект яких забезпечує диспергована субмікроструктура гомогенізованих високолегованих твердих розчинів з комірковою дислокаційною будовою, що армовані включеннями вторинних фаз.

4. Показано, що бар’єрний ефект створених покриттів, з одного боку, гальмує розвиток деструктивних процесів у поверхневих шарах конструкційних матеріалів, а з іншого, зменшує шкідливий вплив технологічних домішок розплавів (O, N, H) на властивості поверхні, оскільки вони перманентно беруть участь у процесах реакційної дифузії.

1. Дурягіна З.А., Бондарь Е.Р., Пастухова Л.В. Механизм и характер взаимодействия хромистой нержавеющей стали с расплавами свинца и висмута // *Физико-химическая механика материалов*. – 1987. – № 6. – С. 13 – 16. 2. Дурягіна З.А., Ткаченко П.Р., Головка І.М., Лазько Г.В. Моделирование функциональных свойств конструктивных материалов на основе анализа структурно-геометрических параметров поверхности // *Металознавство та обробка металів*. – 2003. – № 2. – С. 35 – 41. 3. Lonardo P.M., Trumpld H., Chiffre L. De progress in 3D Surface Microtopography Characterization // *Analisis of the CIRP*. – 1996. – V. 45/2. – P.11 – 23. 4. Дурягіна З.А., Пашичко М.І. Структурно-фазові перетворення в поверхневих шарах конструкційних матеріалів при імпульсній лазерній обробці // *Металознавство та обробка металів*. – 2000. – № 4. – С. 34–38. 5. Дурягіна З.А. Використання плазмового оброблення для створення метастабільних захисних шарів на конструкційних матеріалах // *Вісник Держ ун-ту “Львівська політехніка” “Динаміка, міцність та проектування машин і приладів”*. – 2000. – № 396. – С. 66 – 68. 6. Дурягіна З.А., Івашко Т.Л., Юхимчук А.Ю. Поверхневі явища в спеціальних сталях після плазмового оплавлення // *Металознавство та обробка металів*. – 2006. – № 2. – С. 8 – 14. 7. Дурягіна З.А., Мудрий С.І. Вплив структурної когерентності розплавів Pb та  $Li_{17}Pb_{83}$  на взаємодію з конструкційними матеріалами // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2005. – № 1. – С. 53 – 57. 8. Duriagina Z., Eliseeva O.I. Formation of protective layers on the stainless steel for operation in a liquid lead melt // *Inżynieria Powierzchni*. – Warszawa, 2005. – № 1. – P. 43 – 48.